

[HOME](#) [PATENTWEB](#) [TRADEMARKWEB](#) [WHAT'S NEW](#) [PRODUCTS & SERVICES](#) [ABOUT MICROPATENT](#)

MicroPatent's Patent Index Database: Record 1 of 1 [Individual Record of JP2282758A]

[Order This Patent](#)[Family Member\(s\)](#)JP2282758A ☐ 19901120 [FullText](#)**Title:** (ENG) COLOR TONER**Abstract:** (ENG)

PURPOSE: To obtain high image quality and satisfactory color reproducibility by allowing a color toner to satisfy specified conditions.

CONSTITUTION: A color toner having 6-10 μ m volume average diameter and contg. 15-40 number% toner particles of $\leq 5\mu$ m particle size, 0.1-5.0vol.% particles of 12.7-16.0 μ m particle size and ≤ 1.0 vol.% particles of $\geq 16\mu$ m particle size is used. Toner particles of 6.35-10.1 μ m particle size in the toner have a particle size distribution satisfying inequality I. The toner contains a hydrophobic inorg. oxide and a hydrophilic inorg. oxide as inorg. oxides so that prescribed conditions are satisfied and the toner further contains a colorant in the form of particles satisfying prescribed conditions. In the inequality I, V is the vol.% of toner particles of 6.35-10.1 μ m particle size, N is the number% of toner particles of 6.35-10.1 μ m particle size and dv is the volume average diameter of all the toner particles. High image density, superior thin line reproducibility, superior highlight gradation, high image quality and satisfactory color reproducibility can be obtd.

Application Number: JP 10348589 A**Application (Filing) Date:** 19890425**Priority Data:** JP 10348589 19890425 A X;**Inventor(s):** KANBAYASHI MAKOTO ; OKADO KENJI ; NAGATSUKA TAKAYUKI ; BABA YOSHINOBU**Assignee/Applicant/Grantee:** CANON KK**Original IPC (1-7):** G03G00909; G03G00908**Other Abstracts for Family Members:** DERABS C91-004607**Other Abstracts for This Document:** DERC91-004607**Legal Status:** There is no Legal Status information available for this patent

Copyright © 2002, MicroPatent, LLC. The contents of this page are the property of MicroPatent LLC including without limitation all text, html, asp, javascript and xml. All rights herein are reserved to the owner and this page cannot be reproduced without the express permission of the owner.

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-282758

⑬ Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)11月20日

G 03 G 9/09
9/08

7144-2H G 03 G 9/08

3 6 1
3 7 4

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全16頁)

⑮ 発明の名称 カラートナー

⑯ 特 願 平1-103485

⑰ 出 願 平1(1989)4月25日

⑱ 発 明 者	神 林 誠	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者	岡 戸 謙 次	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑳ 発 明 者	永 塚 貴 幸	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
㉑ 発 明 者	馬 場 善 信	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
㉒ 出 願 人	キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
㉓ 代 理 人	弁理士 豊田 善雄	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

カラートナー

2. 特許請求の範囲

(1) 非磁性の着色剤含有樹脂粒子と2種以上の無機酸化物とを有するトナー及び磁性粒子を有する現像剤に適用されるカラートナーにおいて、

該トナーの体積平均径が6～10 μ mあり、5 μ m以下の粒径を有するトナー粒子が15～40個数%含有され、12.7～16.0 μ mの粒径を有するトナー粒子が0.1～5.0体積%含有され、16 μ m以上の粒径を有するトナー粒子が1.0体積%以下含有され、6.35～10.1 μ mのトナー粒子が下記式

$$9 \leq \frac{V \times \sum v}{N} \leq 14$$

(ここで、Vは6.35～10.1 μ mの粒径を有するトナー粒子の体積%を示し、Nは6.35～10.1 μ mの粒径を有するトナー粒子の個数%を示し、 $\sum v$ は全トナー粒子の体積平均径を示す。)

を満足する粒度分布を有し、かつ、

該無機酸化物として、該磁性粒子との摩擦帯電量の絶対値が50 μ c/g以上、BET法による比表面積 S_a が30～300 m^2/g の疎水性無機酸化物(A)を樹脂粒子に対してa重量%含有され、及び該磁性粒子との摩擦帯電量の絶対値が20 μ c/g以下、BET法による比表面積 S_b が30～200 m^2/g の親水性無機酸化物(B)を樹脂粒子に対してb重量%含有し

(ここで、 $S_a \geq S_b$ 、 $a \geq b$ 、

$0.3 \leq a + b \leq 1.6$)、

かつ、散乱光強度測定による該着色剤の粒子の平均粒径Dが300 μ m \leq D \leq 800 μ mであり、(D-120) μ m \sim (D+120) μ mの粒径を有する着色剤の粒子が全体の90%以上であり、168 μ m以下の着色剤の粒子が1.0%以下であり、948 μ m以上の着色剤粒子が0.5%以下である着色剤を含有することを特徴とするカラートナー。

(2) 前記着色剤含有樹脂粒子の結着樹脂がポリエステル系樹脂を主成分とし、前記疎水性無機酸化物(A)が負帯電性の疎水性シリカであり、前記親

水性無機酸化物(5)がアルミナ及び／または酸化チタンであることを特徴とする請求項1記載のカラートナー。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、電子写真、静電記録の如き画像形成方法における静電潜像を顕像化するためのカラートナーに関する。

【従来の技術】

近年、電子写真用カラー複写機等画像形成装置が広く普及するに従い、その用途も多種多様に広がり、その画像品質への要求も厳しくなっている。一般の写真、カタログ、地図の如き画像の複写では、微細な部分に至るまで、つぶれたり、とどれたりすることなく、極めて微細かつ忠実に再現することが求められている。

また、最近、デジタルな画像信号を使用している電子写真用カラー複写機の如き画像形成装置では、潜像は一定電位のドットが集まって形成されており、ベタ部、ハーフトーン部及びライト部は

ドット密度を変えることによって表現されている。ところが、ドットに忠実にトナー粒子がのらず、ドットからトナー粒子がはみ出した状態では、デジタル画像の黒部と白部のドット密度の比に対応するトナー画像の階調性が得られないという問題点がある。さらに、画質を向上させるために、ドットサイズを小さくして解像度を向上させる場合には、微小なドットから形成される潜像の再現性がさらに困難になり、解像度及び特にハイライト部の階調性の悪い、シャープネスに欠けた画像となる傾向がある。

また、初期においては、良好な画質であるが、コピーまたはプリントアウトを続けているうちに、画質が劣悪化してゆくことがある。この現象は、コピーまたはプリントアウトを続けるうちに、現像され易いトナー粒子のみが先に消費され、現像機中に、現像性の劣ったトナー粒子が蓄積し残留することによって起こると考えられる。

これまでに、画質をよくするという目的のため

に、いくつかの現像剤が提案されている。特開昭51-3244号公報では、粒度分布を規制して、画質の向上を意図した非磁性トナーが提案されている。該トナーにおいて、 $8 \sim 12 \mu\text{m}$ の粒径を有するトナーが主体であり、比較的粗く、この粒径では本発明者らの検討によると、潜像への均密なる“のり”は困難であり、かつ、 $5 \mu\text{m}$ 以下が30個数%以下であり、 $20 \mu\text{m}$ 以上が5個数%以下であるという特性から、粒度分布はブロードであるという点も均一性を低下させる傾向がある。このような粗めのトナー粒子であり、かつブロードな粒度分布を有するトナーを用いて、鮮明なる画像を形成するためには、トナー粒子を厚く重ねることによってトナー粒子間の間隙を埋めて見かけの画像濃度を上げる必要があり、所定の画像濃度を出すために必要なトナー消費量が増加するという問題点も有している。

また、特開昭54-72054号公報では、前者よりもシャープな分布を有する非磁性トナーが提案されているが、中間の重さの粒子の寸法が $6.5 \sim 11.0$

μm と粗く、微小ドット潜像を忠実に再現する高解像性のカラートナーとしては、未だ改良すべき余地を残している。

特開昭58-125437号公報では、平均粒径が $5 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、最多粒子が $5 \sim 8 \mu\text{m}$ である非磁性トナーが提案されているが、 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子が16個数%以下と少なく、鮮鋭さの欠けた画像が形成される傾向がある。

本発明者らの検討によれば、 $5 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が、潜像の微小ドットを明確に再現し、かつ潜像全体への緻密なトナーののりの主要なる機能をもつことが知見された。特に、感光体上の静電潜像においては電気力線の集中のため、輪郭たるエッジ部は内部より電界強度が高く、この部分に集まるトナー粒子の質により、画質の鮮鋭さが決まる。本発明者らの検討によれば $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子の量がハイライト階調性の問題点の解決に有効であることが判明した。

しかしながら、トナー粒径を小さくして $5 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子を多くしていくと、トナー自身の

凝集性が高まり、キャリアとの混合性の低下、あるいは、トナーの流動性の低下という問題が発生してしまう。

流動性を改善する目的で、従来より流動向上剤の添加が試みられているが、トナーの粒度分布、特にトナー粒子の粗粉粒子の存在量を抜きにしては、トナーの流動性と帯電特性のバランスをとって、トナー飛散あるいは高画像濃度を全て満足させることは難しいことが判明した。

本発明者らの検討によれば、5 μ m以下のトナー粒子を15～40個数%含有させた場合、12.7 μ m～16.0 μ mのトナー粒子を0.1～5.0体積%含有させることによって、トナーの流動性を安定にでき、問題点の解決に有効であることが判明した。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、上述のごとき問題点を解決したカラートナーを提供するものである。

さらに本発明の目的は、画像濃度が高く、細線再現性、ハイライト階調性の優れたカラートナーを提供するものである。

さらに本発明の目的は、長時間の使用で性能の変化のないカラートナーを提供するものである。

さらに本発明の目的は、環境変動に対して性能の変化のないカラートナーを提供するものである。

さらに本発明の目的は、転写性の優れたカラートナーを提供するものである。

さらに本発明の目的は、少ない消費量で、高い画像濃度を入れることの可能なカラートナーを提供するものである。

さらに本発明の目的は、デジタルな画像信号による画像形成装置においても、解像性、ハイライト階調性、細線再現性に優れたトナー画像を形成し得るカラートナーを提供するものである。

〔課題を解決するための手段及び作用〕

より詳細には、本発明は、非磁性の着色剤含有樹脂粒子と2種以上の無機酸化物とを有するトナー及び磁性粒子を有する現像剤に適用されるカラートナーにおいて、

$$\begin{aligned} & (\text{ここで、} S_A \geq S_B, \quad a \geq b, \\ & 0.3 \leq a + b \leq 1.5) \end{aligned}$$

該トナーの体積平均径が6～10 μ mあり、5 μ m以下の粒徑を有するトナー粒子が15～40個数%含有され、12.7～16.0 μ mの粒徑を有するトナー粒子が0.1～5.0体積%含有され、16 μ m以上の粒徑を有するトナー粒子が1.0体積%以下含有され、6.35～10.1 μ mのトナー粒子が下記式

$$9 \leq \frac{V \times \bar{d}_v}{N} \leq 14$$

(ここで、Vは6.35～10.1 μ mの粒徑を有するトナー粒子の体積%を示し、Nは6.35～10.1 μ mの粒徑を有するトナー粒子の個数%を示し、 \bar{d}_v は全トナー粒子の体積平均径を示す。)

を満足する粒度分布を有し、かつ、

該無機酸化物として、該磁性粒子との摩擦帯電量の絶対値が50 μ c/g以上、BET法による比表面積S_Bが80～300 m²/gの疎水性無機酸化物(A)を樹脂粒子に対してa重量%含有され、及び、該磁性粒子との摩擦帯電量の絶対値が20 μ c/g以下、BET法による比表面積S_Bが30～200 m²/gの親水性無機酸化物(B)を樹脂粒子に対してb重量%含有し

かつ、散乱光強度測定による該着色剤の粒子の平均粒徑Dが300nm ≤ D ≤ 800nmであり、(D-120)nm ∼ (D+120)nmの粒徑を有する着色剤の粒子が全体の90%以上であり、169nm以下の着色剤の粒子が1.0%以下であり、949nm以上の着色剤粒子が0.5%以下である着色剤を含有するカラートナーを特徴とする。

上記2種以上の無機酸化物を含有し、上記の粒度分布を有する本発明のカラートナーは、感光体上に形成された潜像に忠実に再現することが可能であり、網点及びデジタルのような微小なドット潜像の再現にも優れ、特にハイライト部の階調性及び解像性に優れた画像を与える。

加えて上記のごとき粒度分布を有する着色剤を含有するカラートナーにおいては、着色剤の樹脂への分散が良好となり、トナーの着色力は大いに増大する。さらに、着色剤の分散性が進むほどトナーの透明性が増し、OHP用トラベンの透明性に

優れた画像を与える。また、着色剤が樹脂中に均一に分散することにより、トナーは安定した摩擦帯電量を有し、つねに一定した画像濃度とカブリのない高品位画像を保证する。

さらに、コピーまたはプリントアウトを続けた場合でも高画質を保持し、かつ、高濃度の画像の場合でも、従来の非磁性トナーより少ないトナー消費量で良好な現像を行うことが可能であり、経済性及び、複写機またはプリンター本体の小型化にも利点を有するものである。

本発明のカラートナーにおいて、このような効果が得られる理由は、必ずしも明確でないが、以下のように推定される。

すなわち、本発明のカラートナーにおいては、 5μ 以下の粒径のカラートナー粒子が15~40個数%であることが一つの特徴である。従来、カラートナーにおいては 5μ 以下のカラートナー粒子は、帯電量コントロールが困難であったり、カラートナーの流動性を損ない、また、カラートナーが飛散して機械を汚す成分として、さらに、

み出すことなく、真に再現性の優れた画像が得られるものである。

また、本発明のカラートナーにおいては、 $12.7\sim 18.0\mu$ の範囲の粒子が0.1~5.0体積%であることがひとつの特徴である。

これは、前述の 5μ 程度の粒径の非磁性トナー粒子の存在の必要性と関係があるが、 5μ 以下の粒径の非磁性トナー粒子は、確かに微小ドットの潜像を忠実に再現する能力を有するが、それ自身かなり凝集性が高く、そのため非磁性トナーとしての流動性が損われることがある。

本発明者らは、流動性の改善を目的として、前述の2種以上の無機酸化物を添加することによって、流動性の向上を図ったが、無機酸化物を添加する手段だけでは、画像濃度、トナー飛散、カブリ等全ての項目を満足させる条件が非常に狭いことが確認された。それ故、本発明者らは、さらにトナーの粒度分布について検討を重ねたところ、 5μ 以下の粒径の非磁性トナーを15~40個数%含有させた上で、 $12.7\sim 18.0\mu$ のトナー粒子を

画像のカブリを生ずる成分として、積極的に減少することが必要であると考えられていた。

しかしながら、本発明者らの検討によれば、 5μ 程度のカラートナー粒子が高品質な画質を形成するための必須の成分であることが判明した。

例えば、 $0.5\mu\sim 30\mu$ にわたる粒度分布を有する非磁性トナー及びキャリアを有する二成分系現像剤を用いて、感光体上の表面電位を変化し、多数のトナー粒子が現像され易い大きな現像電位コントラストから、ハーフトーンへ、さらに、ごく僅かのトナー粒子しか現像されない小さな微小ドットの潜像まで、感光体上の潜像電位を変化させた潜像を現像し、感光体上の現像されたトナー粒子を集め、トナー粒度分布を測定したところ、 8μ 以下の非磁性トナー粒子が多く、特に 5μ 程度の非磁性トナー粒子が微小ドットの潜像上に多いことが判明した。すなわち、 5μ 程度の粒径の非磁性トナー粒子が感光体の潜像の現像に円滑に供給される場合に潜像に忠実であり、潜像からは

0.1~5.0体積%含有させることによって流動性の問題も解決し、高画質化が達成できることを知見した。すなわち、 $12.7\sim 18.0\mu$ の範囲のトナー粒子が 5μ 以下の非磁性トナー粒子に対して、適度にコントロールされた流動性をもつためと考えられ、その結果、コピーまたはプリントアウトを続けた場合でも高濃度で解像性及び階調性の優れたシャープな画像が提供されるものである。

さらに、 $8.35\sim 10.1\mu$ のトナー粒子において、その体積%(V)と個数%(N)と体積平均粒径(\overline{v})との間に、

$$9 \leq \frac{V \times \overline{v}}{N} \leq 14 \quad (8\mu \leq \overline{v} \leq 10\mu)$$

なる関係を満足していることも本発明のカラートナーの特徴のひとつである。

本発明者らは、粒度分布の状態と現像特性を検討するなかで、上記式で示すような最も目的を達成するに適した粒度分布の存在状態があることを知見した。

すなわち、一般的な風力分級によって粒度分布

を調整した場合、上記値が大きいということは微小ドット増像を忠実に再現する $5\mu\text{m}$ 程度のトナー粒子が増加し、上記値が小さいということは逆に $5\mu\text{m}$ 程度のトナー粒子は減少することを示していると解される。

従って、 \overline{D}_v が $6\sim 10\mu\text{m}$ の範囲にあり、かつ、上記関係式をさらに満足する場合に、良好なトナーの流動性及び忠実な増像再現性が達成される。

また、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒径のトナー粒子については、 1.0 体積%以下とし、できるだけ少ない方が好ましい。

本発明の構成について、さらに詳しく説明をする。 $5\mu\text{m}$ 以下の粒径の非磁性トナー粒子が全粒子数の $15\sim 40$ 個数%であることが良く、好ましくは $20\sim 35$ 個数%が良い。 $5\mu\text{m}$ 以下の粒径の非磁性トナー粒子が 15 個数%未満であると、高画質に有効な非磁性トナー粒子が少なく、特に、コピーまたはプリントアウトを続けることによってトナーが使われるに従い、有効な非磁性トナー粒子成分が

減少して、本発明で示すところの非磁性トナーの粒度分布のバランスが悪化し、画質がしだいに低下してくる。また、 40 個数%を超えると、非磁性トナー粒子相互の凝集状態が生じ易く、本来の粒径以上のトナー塊となるため、荒れた画質となり、解像性を低下させ、または増像のエッジ部と内部との濃度差が大きくなり、中ぬけ気味の画像となり易い。

また、 $12.7\sim 16.0\mu\text{m}$ の範囲の粒子が $0.1\sim 5.0$ 体積%であることが良く、好ましくは $0.2\sim 3.0$ 体積%が良い。 5.0 体積%より多いと、画質が悪化すると共に、必要以上の現像、すなわち、トナーののり過ぎが起こり、トナー消費量の増大を招く。一方、 0.1 体積%未満であると、流動性の低下により増像濃度が低下してしまう。

また、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒径の非磁性トナー粒子が 1.0 体積%以下であることが良く、さらに好ましくは 0.5 体積%以下である。 1.0 体積%より多いと、細線再現における妨げになるばかりでなく、転写において、感光体上に現像されたトナー粒子

の厚層面に $10\mu\text{m}$ 以上の粗めのトナー粒子が突出して存在することで、トナー層を介した感光体と転写紙間の微妙な密着状態を不規則なものとして、転写条件の変動を引き起こし、転写不良画像を発生する要因となる。また、非磁性トナーの体積平均径は $6\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $7\sim 9\mu\text{m}$ であり、この値は先に述べた各構成要素と切り離して考えることはできないものである。体積平均粒径 $6\mu\text{m}$ 未満では、グラフィック画像等の画像面積比率の高い用途では、転写紙上のトナーののり量が少なく、画像濃度の低いという問題点が生じ易い。これは、先に述べた増像におけるエッジ部に対して、内部の濃度が下がる理由と同じ原因によると考えられる。体積平均粒径が $10\mu\text{m}$ を超えると、解像度が良好でなく、また複写の初めは良くとも使用を続けていると画質低下を発生し易い。

トナーの粒度分布は種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

すなわち、測定装置としてはコールターカウン

ターTA-II型(コールター社製)を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びCX-1パーソナルコンピュータ(キャノン製)を接続し、電解液は 1 級塩化ナトリウムを用いて 1% NaCl水溶液を調製する。測定法としては前記電解水溶液 $100\sim 150\text{ml}$ 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を $0.1\sim 5\text{mg}$ 加え、さらに測定試料を $2\sim 20\text{mg}$ 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 $1\sim 3$ 分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アパチャーとして $100\mu\text{m}$ アパチャーを用いて、個数を基準として $2\sim 40\mu\text{m}$ の粒子の粒度分布を測定して、それから本発明に係るところの値を求めた。

本発明においては、前述の粒度分布を有する着色剤含有樹脂粒子に対して、該無機酸化物として、該磁性粒子との摩擦帯電量の絶対値が $50\mu\text{C/g}$ 以上、BET法による比表面積 S_B が $80\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ の硬水性無機酸化物(A)を樹脂粒子に対して、重量%、及び、該磁性粒子との摩擦帯電量の絶対値

が $20\mu\text{C/g}$ 以下、BET法による比表面積 S_A が $30\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ の親水性無機酸化物(8)を樹脂粒子に対してb重量%含有していることにも特徴がある。

ここで、 $S_A \geq S_B$ 、 $a \geq b$ 、

$$0.3 \leq a + b \leq 1.5$$

前述した通り、本発明の粒度分布を有するトナーを使用すれば、微小ドットによる潜像に対するトナーの現像が忠実であり、潜像端部のトナー付着の乱れが少ない。

しかしながら、トナーを小粒化すると、トナーに働く、クーロン力やファンデルワールス力が、重力、慣性力に比べて相対的に強くなるので、トナー同士の付着力が強くなり、トナー凝集体が生じ易くなる。これに対して、組性粒子との摩擦帯電量の絶対値が $20\mu\text{C/g}$ 以下である親水性の低帯電性無機酸化物は、帯電に起因する付着力を弱め、トナー凝集体を生成しにくくする。また、トナーを小粒化すると、トナーとキャリアの接触点が増え、キャリアスベントが起こり易くな

る。これに対しても、低帯電性無機酸化物は、キャリアとトナー間の良好なスパーサーとなり、良い効果を及ぼす。

さらに、トナーを小粒化すると、帯電が過大になり易くなるが、この問題も親水性の低帯電性無機酸化物を添加することによって解決できた。

上述のように、親水性の無機酸化物は、トナー凝集の防止あるいは過剰帯電の抑制に非常に効果的であるが、これらは、以下に述べる理由によって、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ (約 $40\mu\text{m}$) \sim $200\text{ m}^2/\text{g}$ (約 $12\mu\text{m}$) の範囲である必要があり、より好ましくは、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ (約 $25\mu\text{m}$) \sim $150\text{ m}^2/\text{g}$ (約 $15\mu\text{m}$) の範囲であるのがよい。

例えば、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きなBET比表面積を有する無機酸化物では、流動性は十分となるが、反面、その親水性が劣化し易いトナーとなる。劣化は、トナー消費の少ない状態で、複写のランニングが続いた場合に、帯電量が大きく変化したり、現像剤の流動性が悪くなったりという現象と

して現れる。

また、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ よりも小さなBET比表面積を有する低帯電性無機酸化物では、他の流動性付与剤と併用しても、十分な流動性を得にくくなる。また、流動性付与剤の分散も不十分となり易く、潜像にカブリが生じてしまう。

また、 $30\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であっても、疎水性シリカと併用しないと弊害が生ずる。 $30\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲では、低帯電性無機酸化物だけの使用では、流動性が不十分となるので、流動性付与効果の高い疎水性シリカと併用する必要がある。さらに、 $100\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲では、着色剤含有微粒子の表面を均一に覆うことができるため、低帯電性無機酸化物だけの使用では、帯電量が下がり過ぎてしまう。それゆえ、負帯電性の疎水性シリカと併用する必要がある。

以上のように、負帯電性と流動性付与能力という点で、疎水性シリカは、低帯電性無機酸化物を補う働きをする。そのため、BET比表面積は、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上でないと十分な働きが得られない。よ

り好ましくは $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がよい。

さらに、低帯電性無機酸化物と疎水性無機酸化物を併用すると、それぞれ単独で使用した時よりも、トナーの流動性が良好となり、現像剤の混合性、トナークリーニング性等も良好となる。

本発明をより効果的にするためには、疎水性無機酸化物(A)の比表面積を S_A 、親水性無機酸化物(B)の比表面積を S_B としたとき、

$$S_A \geq S_B$$

であり、(A)及び(B)を着色剤含有樹脂粒子に対して、以下の式を満たすようそれぞれa重量%、b重量%

$$a \geq b, \text{ かつ、 } 0.3 \leq a + b \leq 1.5$$

含有させることが必要である。

$a < b$ あるいは $a + b$ が上記範囲を満たさないと、帯電性と流動性のバランスがとりにくくなる。

($a + b$) > 1.5 であると、トナーとしての定着特性が低下し、特にトラベンの透過性が低下してしまう。

本発明に用いる親水性無機酸化物としては、 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有し、磁性粒子との摩擦帯電量の絶対値が $50\mu\text{C}/\text{g}$ 以上の負帯電性無機酸化物であれば何ら構わないが、好ましい例として、ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体に親水化処理した処理シリカ微粉体を用いることがより好ましい。該処理シリカ微粉体において、メタノール滴定試験によって測定された親水化度が30~80の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが特に好ましい。

親水化方法としては、シリカ微粉体と反応、あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的に処理することによって付与される。

好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する。

その様な有機ケイ素化合物の例は、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、ア

リルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 α -クロルエチルトリクロルシラン、 ρ -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン及び1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン等がある。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

その処理シリカ微粉体の粒径としては $0.003 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲のものを使用することが好ましい。市販品としては、タラノックス-500(タルコ

社)、AEROSIL R-972(日本アエロシル社)等がある。

一方、親水性の無機酸化物としては、気相法によって比較的容易にシャープな粒度のものを得ることができるアルミナ、酸化チタンが好ましいが、製造方法、結晶構造について特に制約はない。ただし、粒子の形状が極端に角ばった形状、針状となるものは好ましくない。

また、本発明においては、前述の粒度分布を有する着色剤含有樹脂粒子において、着色剤粒子の平均粒径 D が $100\text{nm} \leq D \leq 600\text{nm}$ であり、 $(D-120)\text{nm} \sim (D+120)\text{nm}$ の粒径を有する着色剤粒子が全体の10%以上、 169nm 以下の着色剤粒子が1.0%以下、 349nm 以上の着色剤粒子が0.5%以下である着色剤を含有してなることにも特徴がある。

前述した通り、本発明における粒度分布を有する着色剤含有樹脂粒子に低帯電性の親水性無機酸化物と親水性無機酸化物とを併用することで、トナーの流動性は良好となり、高画質化が達成でき

た。

しかしながら、いくらトナー粒子が感光体上の潜像に対して忠実に現像されたとしても、トナー粒子自身の着色力が劣っていたのでは得られた画像は貧弱なものになるし、また、着色剤が十分に分散せずにいわゆるだまの状態が存在していると、定着したトナーは十分な透明性が得られず、異なった色調のトナーとの混色において満足のいく結果が得られなくなってしまう。

さらに、かよりのない高濃度で高精細なカラー画像を得るためにも、トナー中に着色剤が均一に分散している事、すなわち着色剤粒子を出発点だけ限らず、均一かつ安定な状態で樹脂中に分散させる事が必要不可欠である。

しかしながら、分散性の良否は、着色剤の製造条件による粒子の形、大きさ、表面状態、化学構造、極性、電荷等によりほぼ決まってしまうものであるが、同一条件で作られた着色剤であっても、樹脂の種類あるいは添加剤の種類や使用の有無、及び分散方式の差等により異なった結果を生

じ、一般にその良否を推察することは、かなり難しい状況にある。

加えて、今日カラートナー用結着樹脂として、ポリエステル系の樹脂が光透過性、染色性、耐オフセット性の点で広く用いられているが、シャープメルト性の線状ポリエステルごと低融点の樹脂と着色剤との分散においては、その分散工程時に十分な剪断力がかかりにくく、満足し得る分散が達成し得ない状況にある。

よって、顔料分散に関する理論的体系化とその実証的应用に対する期待は大きく、当該研究分野では数多くの検討がなされている。

一般に、着色剤粒子の大きさ並びに粒度分布は、その分散性に大きく関与し、粒径が細かいほど良好な分散状態が得られ易くなる。しかしながら、着色剤の分散工程は着色剤と樹脂とのぬれ（相溶性）、微細化、着色剤粒子の再凝集、安定化といった各過程が複雑に併行して起こり、これら相互のバランスによりある安定状態に保たれている。よって、着色剤の粒径があまりにも細か過

でなくなってしまう。実際に、 $D < 300\mu$ の着色剤を用い樹脂中に分散させた場合、樹脂中に大きな凝集体が分散しきれずにそのまゝの状態が存在しているのが、顕微鏡写真により観察できる。

逆に、粒子径 D が大き過ぎる場合は、良好な分散状態を得るために、強制的に媒体と接触させる必要があり、分散、撹拌機の種類や運転条件にかなりの制約を受ける様になる。しかしながら、 $D > 800\mu$ のとき着色剤の分散においては、いかに強力な分散機を使用しても樹脂と着色剤との相溶性が悪く、着色剤の微細化は我々の期待するレベル以上のものにはなり得ない。

用いる着色剤の平均粒径 D は、好ましくは $350\mu \sim 700\mu$ 、より好ましくは $400\mu \sim 600\mu$ の範囲にあることが望ましく、上記の範囲内であればポリエステル系樹脂との分散は、低エネルギーの機械分散で良好に達成することができ

る。本発明においては、上述のごとき用いる着色剤

とすると、着色剤粒子の再凝集が起こり、系のバランスがくずれ、結果として良い分散状態が得られなくなる。逆に、着色剤の粒径が大き過ぎると、均一な分散ができないばかりか、その分散工程に要する機械的エネルギーは莫大なものになる。

本発明においては、上記のごとき知見に基づき、着色剤の粒径と分散性について検討した結果、用いる着色剤の平均粒径と粒度分布とを同時に規定することにより、良好な着色剤の分散を可能とし、着色力の高い、光透過性に優れたトナーを提供するに至った。

具体的には、用いる着色剤の平均粒径 D を $300\mu \leq D \leq 800\mu$ に規定することにより、良好な分散を達成した。すなわち、 $D < 300\mu$ では確かに着色剤は均一に樹脂中に分散し易くなるが、その一方で表面積増大による表面自由エネルギーの増加に伴ない、着色剤同士の再凝集が起こり、強固な凝集体を作り易くなる。こうして生成した凝集体の再分散は容易ではなく、結局着色剤粒径が小さ過ぎると安定な分散系を達成することが

の平均粒径を規定することにより、分散性向上を図ったが、さらに、着色剤の粒度分布についても検討を重ねたところ、着色剤の粒子径が均一、すなわち粒度分布がシャープである時、トナー間での着色力は均一になり、キャリアとの摩擦帯電においても常に安定した帯電量を有する様になる。すなわち、 $(D - 120)\mu \sim (D + 120)\mu$ の粒径を有する着色剤粒子が全体の90%以上、 189μ 以下の着色剤粒子が1.0%以下、 949μ 以上の着色剤粒子が0.5%以下である時、良好な結果が得られる。 189μ 以下の着色剤粒子が1.0%より多く存在する時は、これら粒径の小さな着色剤が基となり、着色剤の凝集が速み、 $(D - 120)\mu \sim (D + 120)\mu$ の範囲内の着色剤をも取り込んで大きな凝集体を生成してしまう。また、本発明使用の分散機では 949μ 以上の粗粒を十分にほぐすだけのエネルギーが得られず、結果として、微細、均一かつ安定した状態で媒体中に分散することができなくなってしまう。

本発明においては、種々の測定手段により、着

着色剤の粒径を測定し、その粒径と樹脂への分散の良否に関して検討してきた。その結果、電子顕微鏡写真 ($\times 10000$) により実測した粒子径は、確かに着色剤の物性値と合致し、一次粒径の測定には有用であるものの、実際に樹脂への分散を云々する際は、むしろ粒子がいくつか集まった状態、すなわち二次粒子、もしくは二次粒子の状態での粒径こそが重要であり、これを規定することこそが良好な分散を達成するために必要不可欠であると知見した。それゆえ、着色剤の粒径測定に際しては、散乱光強度を測定するコールターカウンターを用いることにし、得られた粒度 (電子顕微鏡写真による結果よりワンオーダー程大きい) を基に、着色力の高いトナーを設計するに至った。

すなわち、測定装置としては、サブミクロンパーティクルアナライザー N450 (コールター社製) を用いることにした。測定法としては、50cc のビーカーに蒸留水 30ml と分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を

0.1 ~ 1 ml 加入、さらに測定試料をマイクロスバチュラで少量加える。試料を懸濁した懸濁液は、超音波発生機 00-100 (トミー精工社製) で 2 ~ 5 分間分散処理を行い、その数 ml を光路長 1 cm のセルに入れ、前記のコールターカウンター N450 により粒度分布を測定し本発明に係るところの値を求めた。

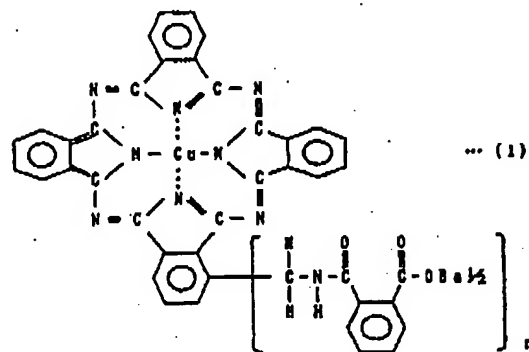
本発明の目的に適合する着色剤としては、上記の平均粒径と粒度分布を満足するものであれば公知の染料料、例えば銅フタロシアニン、不溶性アゾ、ススアゾイエロー、アントラキノン系染料、キナクリドン系染料、ススアゾ系油溶性染料等広く使用することができる。

また、樹脂と着色剤との親和性を増大する目的で何らかの表面処理を施した着色剤であっても何らかまわらない。

特に好ましい顔料としては、C.I.ピグメントイエロー 17、C.I.ピグメントイエロー 1、C.I.ピグメントイエロー 12、C.I.ピグメントイエロー 13、C.I.ピグメントイエロー 14、C.I.ピグメントレ

ッド 5、C.I.ピグメントレッド 2、C.I.ピグメントレッド 3、C.I.ピグメントレッド 17、C.I.ピグメントレッド 12、C.I.ピグメントレッド 23、C.I.ピグメントレッド 122、C.I.ピグメントブルー 15、C.I.ピグメントブルー 18 又は下記で示される構造式 (1) を有する、フタロシアニン骨格にカルボキシベンズアミドメチル基を 2 ~ 3 個置換した塩である銅フタロシアニン染料等である。

(以下余白)



$n = 2 \sim 3$

染料としては、C.I.ソルベントレッド 49、C.I.ソルベントレッド 52、C.I.ソルベントレッド 109 等である。

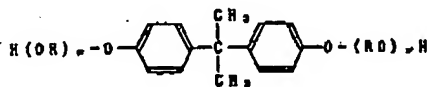
また、その含有量としては、BPP フィルムの透過性に対し敏感に反映するイエロートナーについては、粘着樹脂 100 重量部に対して 8 重量部以下であり、好ましくは 0.5 ~ 6 重量部が望ましい。

8重量部を超えると、イエローの混合色であるグリーン、レッド、又、顔色としては人間の肌色の再現性に劣る。

その他のマゼンタ、シアンのカラートナーについては、結着樹脂100重量部に対しては10重量部以下、より好ましくは0.1～8重量部以下が望ましい。

特に2色以上の着色剤を併用して用いる黒色トナーについては15重量部以上の結着剤量の添加はキャリアへのスペント化が生じ易くなるのみではなく、着色剤がトナー表面に数多く露出することによるトナーのドラム融着や、定着性の不安も増加させる。従って、着色剤の量は結着樹脂100重量部に対して3～10重量部が好ましい。

黒色トナーを形成するための好ましい着色剤の組合わせとしては、ススアゾ系イエロー顔料、モノアゾ系レッド顔料及び銅フタロシアニン系ブルー顔料の組合わせがある。各顔料の配合割合は、イエロー顔料、レッド顔料及びブルー顔料の比が1:1.5～2.5:0.5～1.5が好ましい。



(式中Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2～10である。)で代表されるビスフェノール誘導体もしくは置換体をジオール成分とし、2価以上のカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分(例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等)とを共縮重合したポリエステル樹脂がシャープな熔融特性を有するのでより好ましい。

特に、トラベンでの光透過性の点で、90℃における見掛け粘度が $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズ、好ましくは $1.5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ ポイズ、より好ましくは $10^5 \sim 10^6$ ポイズであり、100℃における見掛け粘度は $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズ、好ましくは

本発明の着色剤含有樹脂粒子に使用する結着物質としては、従来電子写真用トナー結着樹脂として知られる各種の材料樹脂が用いられる。

例えば、ポリスチレン、スチレン・ブタジエン共重合体、スチレン・アクリル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体のようなエチレン系共重合体、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリルフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸系樹脂等である。また、いずれの樹脂もその製造方法等は特に制約されるものではない。

これらの樹脂の中で、特に負帯電能の高いポリエステル系樹脂を用いた場合、本発明の効果は絶大である。すなわち、ポリエステル系樹脂は、定着性に優れ、カラートナーに適している反面、負帯電能が強く帯電が過大になり易いが、本発明の構成にポリエステル樹脂を用いると弊害は改善され、優れたトナーが得られる。

特に、次式

$10^4 \sim 3 \times 10^5$ ポイズ、より好ましくは $10^4 \sim 2 \times 10^5$ ポイズであることにより、光透過性良好なカラーONPが得られ、フルカラートナーとしても定着性、混色性及び耐高圧オフセット性に良好な結果が得られる。特に80℃における見掛け粘度 P_1 と100℃における見掛け粘度 P_2 との差の絶対値が、 $2 \times 10^5 < |P_1 - P_2| < 4 \times 10^6$ の範囲にあるのが特に好ましい。

本発明に係るトナーには荷電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。その際トナーの色調に影響を与えない無色または淡色の荷電制御剤が好ましい。本発明においては、負荷電性現像剤を使用したとき、本発明は一層効果的になり、その際の負荷電制御剤としては例えばアルキル置換サリチル酸の金属錯体(例えばフーラーシャリープチルサリチル酸のクロム錯体または亜鉛錯体)の如き有限金属錯体が挙げられる。負荷電制御剤をトナーに配合する場合には結着樹脂100重量部に対して0.1～10重量部、好ましくは0.5～8重量部添加するのが良い。

本発明に使用される磁性粒子としては、例えば表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、粘土類等の金属及びそれらの合金または酸化物及びフェライトなどが使用できる。また、その製造方法として特別な制約はない。

本発明においては、上記磁性粒子の表面を樹脂等で被覆するが、その方法としては、樹脂等の被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布し磁性粒子に付着せしめる方法、単に粉体で混合する方法等、従来公知の方法がいずれも適用できる。被覆層の安定のためには、被覆材が溶剤中に溶解する方が好ましい。

上記磁性粒子の表面への被覆物質としては、トナー材料により異なるが、例えば、アミノアクリレート樹脂、アクリル樹脂、あるいはそれらの樹脂とスチレン系樹脂との共重合体、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン等が好適であるが、必ずし

を維持できる。

本発明において、上述の磁性粒子とトナー粒子の混合比率は現像剤中のトナー濃度として、1.0重量%～9重量%、好ましくは3重量%～8重量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が1.0%未満では画像濃度が低く実用不可となり、9%を超えるとカブリや膜内飛散を増加せしめ、現像剤の耐用寿命を短める。

また、本発明においては、滑剤としての脂肪酸金属塩、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミ等または、フッ素含有重合体の微粉末、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド等及びテトラフルオロエチレン-ビニリデンフルオライド共重合体の微粉末あるいは、酸化セリウム、炭化ケイ素の如き研磨剤あるいは、酸化スズ、酸化亜鉛等の導電性付与剤を添加しても良い。

本発明に係る着色剤含有樹脂粒子を作製するには、熱可塑性樹脂を必要に応じて着色剤としての顔料又は染料、荷電制御剤、その他の添加剤等を

もこれに制約されない。

本発明に最適なもの、アクリル樹脂あるいはそれらの樹脂とスチレン系樹脂との共重合体等である。

本発明に用いられる磁性粒子の材質として最適なのは、98%以上のCu-Zn-Fe（組成比（5～20）：（5～20）：（10～80））の組成からなるフェライト粒子であって、これは表面平滑化が容易で帯電付与能が安定し、かつコート安定にできるものである。

上記化合物の被覆量は、磁性粒子の帯電付与特性が前述の条件を満足するよう適宜決定すれば良いが、一般には総量で本発明の磁性粒子に対し、0.1～30重量%（好ましくは0.3～20重量%）である。

これら磁性粒子の重量平均粒径は25～85 μ m、好ましくは40～60 μ mを有することが好ましい。さらに、重量分布25 μ m以下が2～6%であり、かつ重量分布35 μ m～45 μ m間が5%以上25%以下であり、かつ75 μ m以上が2%以下であるときに良好な画像

ボールミルの如き混合機により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、混和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉砕及び緻密な分級を行って本発明に係るところの着色剤含有樹脂粒子を得ることが出来る。

以下に、本発明において使用するトナーの特性値に係る各測定法について述べる。

(1) 摩擦帯電量測定

測定法を図面を用いて詳述する。

第1図はトナーのトリボ電荷量を測定する装置の説明図である。先ず、底に500メッシュのスクリーン3のある金属製の測定容器2に摩擦帯電量を測定しようとするトナーとキャリアの重量比1：9の混合物を50～100ml容量のポリエチレン製のビンに入れ、約10～40秒間手で振盪し、該混合物（現像剤）約0.5～1.5gを入れ金属製のフタ4をする。このときの測定容器2全体の重量を秤り $W_1(g)$ とする。次に、吸引機1（測定容器2

と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口7から吸引し風量調節弁8を調整して真空計5の圧力を250mmHgとする。この状態で十分、好ましくは2分間吸引を行いトナーを吸引除去する。このときの電位計9の電位をV(ボルト)とする。ここで8はコンデンサーであり容量をC(μF)とする。また、吸引後の測定容器全体の重量を秤り $W_2(g)$ とする。このトナーの摩擦帯電量(μC/g)は下式の如く計算される。

$$\text{トナーの摩擦帯電量}(\mu\text{C/g}) = \frac{C \times V}{W_1 - W_2}$$

(但し、測定条件は23℃、80%RHとする。)

(2) 粒度分布測定法

測定装置としてはコールターカウンターTA-II型(コールター社製)を用い、個数平均分布、体積平均分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びCX-1パーソナルコンピュータ(キャノン製)を接続し電解液は1%塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。

測定法としては、前記電解水溶液100～150ml

中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5mg加入、さらに測定試料を0.5～50mg加える。

試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて2～40μmの粒子の粒度分布を測定して体積平均分布、個数平均分布を求める。

[実施例]

以下に実施例及び図面をもって本発明を詳細に説明する。尚、「%」及び「部」は、重量%及び重量部を示す。

実施例1

プロポキシ化ビスフェノールと フマル酸を縮合して得られた ポリエステル樹脂	100部
フタロシアニン顔料	5部
ジスターシャリーブチルサリチル酸、 のクロム錯塩	4部

をヘンシェルミキサーにより十分予混合を行っ

た後、3本ロールミルで3回撹砕混練し、冷却後ハンマーミルを用いて粒径約1～2mm程度に粗粉砕した。次いでエアージェット方式による微粉砕機で微粉砕した。さらに、得られた微粉砕物を多分割分級装置で分級して体積平均粒径が8.3μm、5μm以下の粒度を有する粒子が25%、11.7μm～18μmの粒度を有する粒子が1.8%、18μm以上の粒度を有する粒子が実質上0%、 $\frac{V \times \sqrt{v}}{N}$ が $\frac{87 \times 0.3}{48} = 12.1$ である着色剤含有樹脂粒子を得た。上記着色剤の平均粒径は428μm、388μm～548μmが90.2%、159μm以下が0%、849μm以上が0.3%であった。

上記着色剤含有樹脂粒子100部にBET法による比表面積が100m²/gである帯電量-3μC/gのアルミナ微粉体0.3部とBET法による比表面積が250m²/gであり、ヘキサメチルジシラザンで疎水化処理した帯電量-80μC/gのシリカ微粉体0.5部を合わせて外添してシアントナーとした。参考のために、多分割分級機を用いての分級工程を第2

図に模式的に示し、該多分割分級機の断面斜視図(立体図)を第3図に示した。

このシアントナー8部に対し、スチレン-アクリル酸-メタクリル酸2エチルヘキシル共重合体で表面被覆したCu-Zn-Fe系フレイト粒子94部を混合して混色剤とした。

この混色剤を用い、市販の普通紙複写機(CLC-1キャノン製)をスリープ周速200mm/secとなるようにし30,000枚のランニングテストを常温常湿(23℃、80%RH)、低温低湿(15℃、10%RH)、高温高湿(32.5℃、85%RH)の各環境において行った結果、いずれの環境においても十分な画像濃度の高画質な画像が得られた。

比較例1

実施例1において平均粒径D=980μmの銅フタロシアニン顔料を用いたことを除いては、実施例1と同様に着色剤含有樹脂粒子を製造したところ、

体積平均粒径	… 8.24μm
5μm以下	… 29.8%

12.7~16 μ m	1.2 体積%
16 μ m以上	実質 0 体積%
$\frac{V \times \bar{d}_v}{N}$	$\frac{82 \times 8.24}{41} = 12.5$

である樹脂粒子を得た。

上記着色剤含有樹脂粒子をボットプレート上で加熱熔融し、これを顕微鏡にて観察したところ、樹脂中に十分分散しきれなかった顆料だまをいくつか確認した。

実施例1と同様に外挿し図出したところ、トリボの値にはさほど差は見られなかったものの、低温低湿下で画像濃度は1.25~1.35しか得られず、着色力に乏しいトナーであった。

比較例2

比較例1で用いた銅フタロシアニンを用い3本ロールでの熔融乾燥のパス回数を5回にし濃度を強化したことを除いては、実施例1と同様に着色剤樹脂粒子を製造し図出したところ、実施例1とはほぼ同様の結果が得られた。しかしながら、3本ロールでの熔融乾燥に要した時間は、実施例1

の時と比較してほぼ2倍であり、作業性は著しく低下した。

比較例3

実施例1において平均粒径 $D = 200\mu\text{m}$ の銅フタロシアニン顆料を用いたことを除いては、実施例1と同様に着色剤含有樹脂粒子を製造したところ、

体積平均径	8.18 μm
5 μm 以下	30.2%
12.7~16 μm	1.3 体積%
16 μm 以上	実質 0 体積%
$\frac{V \times \bar{d}_v}{N}$	$\frac{80.5 \times 8.18}{39.8} = 12.4$

である樹脂粒子を得た。

上記着色剤含有樹脂粒子を加熱熔融し、顕微鏡で観察したところ、十分に細かい着色剤を用いたにもかかわらず、大きな顆料の凝集体が観察された。凝集体の大きさは写真上で5 μm にも達していた。

実施例2

実施例1においてC.I.ピグメントレッド122 (平均粒径 $D = 501\mu\text{m}$, $D \pm 120\mu\text{m} = 98\%$, 169 μm 以下実質0%, 949 μm 以上実質0%)を45部使用する以外は実施例1と同様にして

体積平均径	8.14 μm
5 μm 以下	34.7%
12.7~16 μm	0.8 体積%
16 μm 以上	0 %
$\frac{V \times \bar{d}_v}{N}$	$\frac{68.2 \times 8.14}{41.9} = 12.65$

であるマゼンタ樹脂粒子を得た。

実施例1と同様にして図出したところ、画像濃度も低温低湿下で1.35~1.45と高く、かぶりのない鮮明な画像が得られた。またORP用紙の透明性も大変優れたものであった。

実施例3

実施例1においてC.I.ピグメントイエロー17 ($D = 505\mu\text{m}$, $D \pm 120\mu\text{m} = 94.8\%$, 169 μm 以下実質0%, 949 μm 以上実質0%)を3.5部使用する以外は、実施例1と同様にして、

体積平均径	7.7 μm
5 μm 以下	31.0%
12.7~16 μm	0.5 体積%
16 μm 以上	0 体積%
$\frac{V \times \bar{d}_v}{N}$	$\frac{65 \times 7.7}{42} = 11.9$

であるイエロートナーを得た。

このトナーを用いて実施例1と同様に図出1を行ったところ、良好な結果が得られた。

実施例4

実施例1において実施例1とは異なるシアン顔料C.I.ピグメントブルー15 (平均粒径 $D = 526\mu\text{m}$, $D \pm 120\mu\text{m} = 91.3\%$, 169 μm 以下0.2%, 949 μm 以上0.4%)を5部使用する以外は、実施例1と同様にして、

体積平均径	7.30 μm
5 μm 以下	33.6%
12.7~16 μm	1.5 体積%
16 μm 以上	0 体積%

$$\left| \frac{V \times \overline{d} V}{N} \dots \frac{81.4 \times 7.50}{38.6} = 12.8 \right.$$

である着色剤含有樹脂粒子を得た。

上記粉末にBET法による比表面積が $35 \text{ m}^2/\text{g}$ であるアルミナ微粉体（帯電量が実質上0）0.4部と、BET法による比表面積が $180 \text{ m}^2/\text{g}$ であって、ジメチルジクロルシランで疎水化処理したシリカ微粉体（帯電量 $80 \mu\text{C}/\text{g}$ ）0.4部を外添してシアントナーとした。

上記トナー0部に対し、ステレンーアクリル酸共重合体を表面被覆したフェライト粒子14部を混合して現像剤とした。

この現像剤を用いて実施例1と同様に顯出しを行ったところ、実施例1と同様良好な結果が得られた。

また、顕微鏡にて観察したところ、顔料の樹脂への分散は良好であり、顔料だま等の凝集体は全く観察されなかった。

比較例4

実施例4においてC.I.ピグメントブルー15（平

均粒径 $D = 580 \text{ nm}$ 、 $D \pm 120 \text{ nm} = 58.3\%$ 、 183 nm 以下 2.8% 、 949 nm 以上 1.2% ）を用いたことを除いては、実施例4と同様にしてシアントナーを得た。同様に顯出ししたところ、顯像速度は低感低速下で $1.15 \sim 1.25$ と低く、カブリの多い顯像が得られた。

以上の実施例、比較例で得られたトナー特性及びテスト後の諸特性を以下の第1表、第2表にそれぞれ示す。

（以下余白）

第 1 表

	粒 度 分 布 (トナー)					粒 度 分 布 (着色剤)			疎水性無機酸化物	親水性無機酸化物
	$\overline{d} \mu\text{m}$	$5 \mu\text{m}$ 以下	$12.7 \sim 16.0 \mu\text{m}$	$16 \mu\text{m}$ 以上	$\frac{V \times \overline{d} V}{N} \mu\text{m}$	$D \text{ nm}$	$D \pm 120 \text{ nm}$	183 nm 以下 949 nm 以上		
実施例1	8.3	25 %	1.8 %	0 %	12.1	428	50.2 %	0.9%/0.3%	$250 \text{ m}^2/\text{g}$ $-80 \mu\text{C}/\text{g}$, 0.5 部	$100 \text{ m}^2/\text{g}$ $-3 \mu\text{C}/\text{g}$, 0.3 部
" 2	8.14	34.7	0.8	0	12.9	581	98.0	0/0	$250 \text{ m}^2/\text{g}$ $-80 \mu\text{C}/\text{g}$, 0.5 部	$100 \text{ m}^2/\text{g}$ $-3 \mu\text{C}/\text{g}$, 0.3 部
" 3	7.7	31.0	0.5	0	11.8	505	94.8	0/0	$250 \text{ m}^2/\text{g}$ $-80 \mu\text{C}/\text{g}$, 0.5 部	$100 \text{ m}^2/\text{g}$ $-3 \mu\text{C}/\text{g}$, 0.3 部
" 4	7.8	33.6	1.5	0	12.6	528	91.3	0.2/0.4	$150 \text{ m}^2/\text{g}$ $-90 \mu\text{C}/\text{g}$, 0.4 部	$35 \text{ m}^2/\text{g}$ $0 \mu\text{C}/\text{g}$, 0.4 部
比較例1	8.24	29.8	1.2	0	12.5	980	—	—	実施例1に同じ	実施例1に同じ
" 2	8.35	35.5	2.6	0	12.8	比較例1に同じ			実施例1に同じ	実施例1に同じ
" 3	8.18	20.2	1.3	0	12.4	200	—	—	実施例1に同じ	実施例1に同じ
" 4	8.20	37.4	2.3	0	13.2	580	58.3	2.8/1.2	実施例4に同じ	実施例4に同じ

第 2 表

	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)		画像濃度		画像特性			
	低温低湿 (15℃, 10%RH)	高温高湿 (32.5℃, 85%RH)	低温低湿 (15℃, 10%RH)	高温高湿 (32.5℃, 85%RH)	カブリ	トナー 飛散	ORP 透明性	耐久性
実施例1	-35	-26	1.40~1.60	1.50~1.60	○	○	○	○
" 2	-38	-26	1.35~1.45	1.50~1.60	○	○	○	○
" 3	-40	-27	1.30~1.40	1.40~1.50	○	○	○	○
" 4	-34	-22	1.40~1.50	1.50~1.60	○	○	○	○
比較例1	-36	-25	1.25~1.35	1.45~1.55	△	○	×	L/L 濃度薄
" 2	-35	-24	1.45~1.55	1.55~1.65	○	○	○	○
" 3	-38	-21	1.25~1.35	1.55~1.65	△	△	×	L/L 濃度薄
" 4	-34	-21	1.15~1.25	1.45~1.55	×	△	×	カブリ悪し

(○:優 △:可 ×:不可)

【発明の効果】

本発明によれば、高画質で良好な色再現性を有する画像を得ることができる上、環境変動によっても良好な環境特性を発揮するものである。

4. 図面の簡単な説明

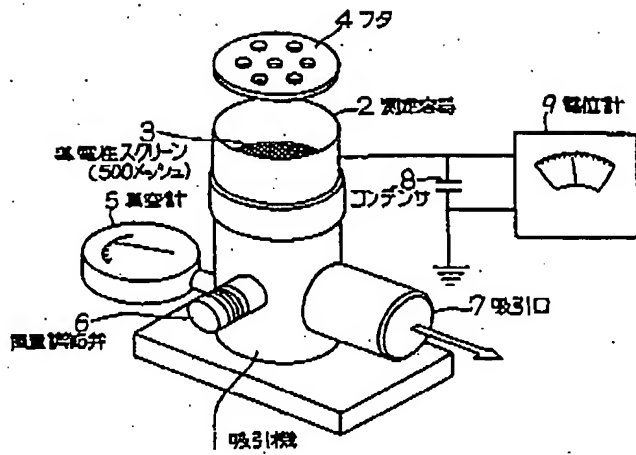
第1図は摩擦帯電量測定装置の説明図である。
第2図は多分割分級手段を用いた分級工程に関する説明図を示し、第3図は多分割分級手段の概略的な断面斜視図を示す。

- | | |
|---------------|------------|
| 1…吸引箱 | 2…測定容器 |
| 3…導電性スクリーン | 4…フタ |
| 5…真空計 | 6…風量調節弁 |
| 7…吸引口 | 8…コンデンサ |
| 9…電位計 | 21…多分割分級装置 |
| 12, 13, 24…側壁 | 25…下部袋 |
| 26, 27…分級エッジ | 28…原料供給ノズル |
| 29…コアンダブロック | 30…上部壁 |
| 31…入気エッジ | 32, 33…入気管 |
| 34…第1気体導入調節手段 | |
| 35…第2気体導入調節手段 | |

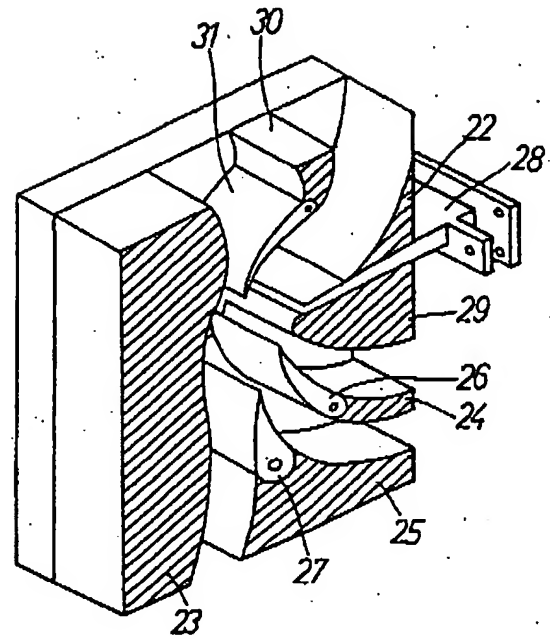
- | | |
|--------------------------|------------|
| 36, 37…静圧計 | 38…排出管(粗粉) |
| 39…排出管(所定の粒径、粒度分布を有する微粉) | |
| 40…排出管(超微粉) | 41…湾曲線 |

出願人 キヤノン株式会社
代理人 長田 豊 雄
" 横 辺 敬 介

第3図



第 1 図



第 2 図

